

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054862

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
H05K 1/03
// C08G 73/10
C08J 5/18
G11B 5/60

(21)Application number : 09-210484

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1997

(72)Inventor : ONO KAZUHIRO
AKAHORI RENICHI

(54) POLYIMIDE FILM FOR HARD DISK SUSPENSION WIRING BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent moisture absorption in air or in working process and to suppress the occurrence of warping or curling of a substrate by setting the modulus of elasticity and absorption coefficient of a polyimide film as a base material for hard disk suspension wiring to particular values.

SOLUTION: Modulus of elasticity of polyimide film is set higher than or equal to 500 kg/mm² and its absorption coefficient to lower than or equal to 2.0%, and it is desirable to set the modulus of elasticity from 500 to 3000 kg/mm² and its absorption coefficient from 0% to 1.6%. Moreover, the coefficient of thermal expansion is not less than -10 but not more than 25 ppm, preferably not more than 20 ppm, more preferably not more than 17 ppm. The coefficient of humidity expansion is not less than 0 but not more than 15 ppm, preferably not less than 12 ppm, and the elongation percentage is from 20% to 500%, preferably not less than 30%. Also, the thickness of film is not more than 50 μ m, desirably not more than 25 μ m, and more desirably from 2 to 15 μ m. By doing this, modulus of elasticity increases even though the film is thin which facilitates film handling.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Japanese Publication for Unexamined Patent Application

No. 11-54862/1999 (Tokukaihei 11-54862)

A. Relevance of the above-identified Document

This document has relevance to Claims 1 to 25 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

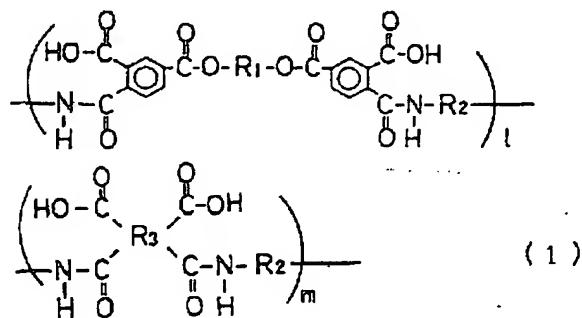
[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

[0014]

It is preferable that a polyimide film of the present invention for use in hard disc suspension wire substrate is represented by Formula (1):

[0015]

[Chemical 5]

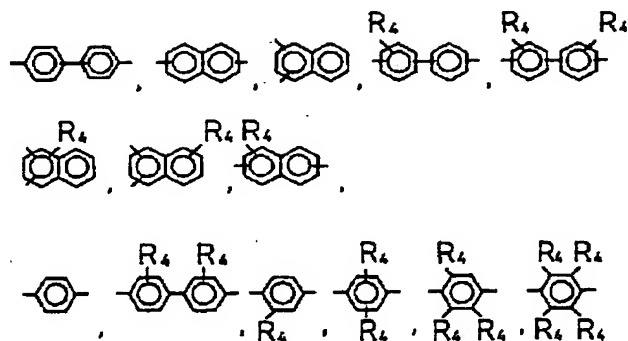


[0016][0018]

(where R₁ is a divalent organic group selected from Chemical

6:

[Chemical 6]



[0018]

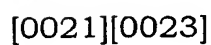
R₂ is a divalent organic group, R₃ is a tetravalent organic group, R₄ is one of the groups selected from CH₃-, Cl-, Br-, F-, and CH₃O-, and l and m are positive integers not less than 1).

[0019][0021]

It is more preferable that R₂ is one group selected from the groups represented by the chemical formula:

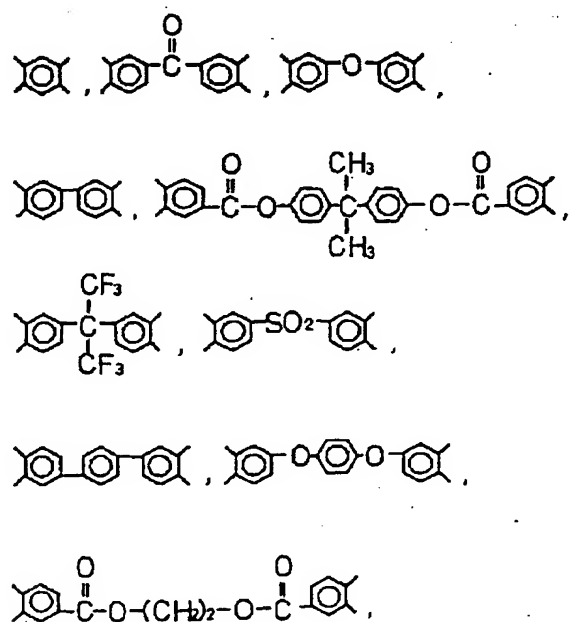
[0020]

[Chemical 7]



R₃ is one group selected from the groups represented by the chemical formula:

[0022]



[0024]

It is preferable that the above l and m satisfy that $0 < m/l < 100$. It is more preferable that $0 < m/l < 9$, and it is most preferable that $0 < m/l < 7/3$.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-54862

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int Cl. ⁹	識別記号	F I	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
	6 7 0		6 7 0 Z
// C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G
G 1 1 B 5/60		G 1 1 B 5/60	P
		審査請求 未請求 請求項の数7	O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-210484

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月5日

(71) 出願人 000000941

錦源化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 小野 和宏

滋賀県大津市比叡辻2-1-1

(72) 発明者 赤堀 康一

滋賀県大津市比叡辻2-1-1

(74) 代理人 弁理士 楠本 高義

(54) 【発明の名称】 ハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 弾性率が高くかつ吸水率の低いハードディスクドライブサスペンション用のベースフィルムとして最適なポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 芳香族ジエステル酸二無水物、テトラカルボン酸二無水物、およびジアミン成分とを原料とするポリイミドをフィルムに形成し、所望の特性を有するフィルムを得た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弾性率が500kg/mm²以上でかつ吸水率が2.0%以下であることを特徴とする、ハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

【請求項2】 熱膨張係数が25ppm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

【請求項3】 湿度膨張係数が15ppm以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載のハードディ

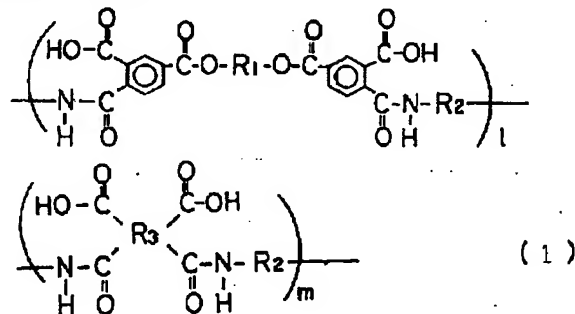
スクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

【請求項4】 伸び率が20%以上であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれかに記載のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

【請求項5】 厚みが50μm以下であることを特徴とする、請求項1から4までのいずれかに記載のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

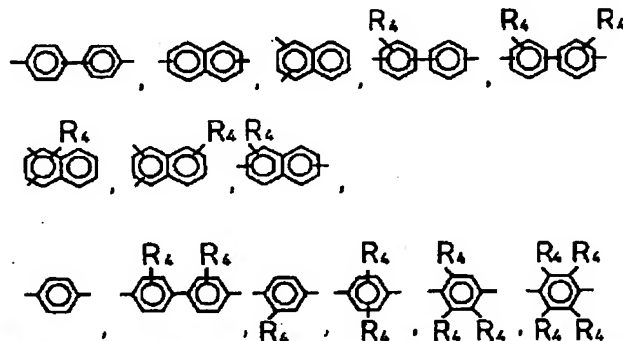
【請求項6】 一般式(1)

【化1】



(式中、R₁ は、化2

【化2】

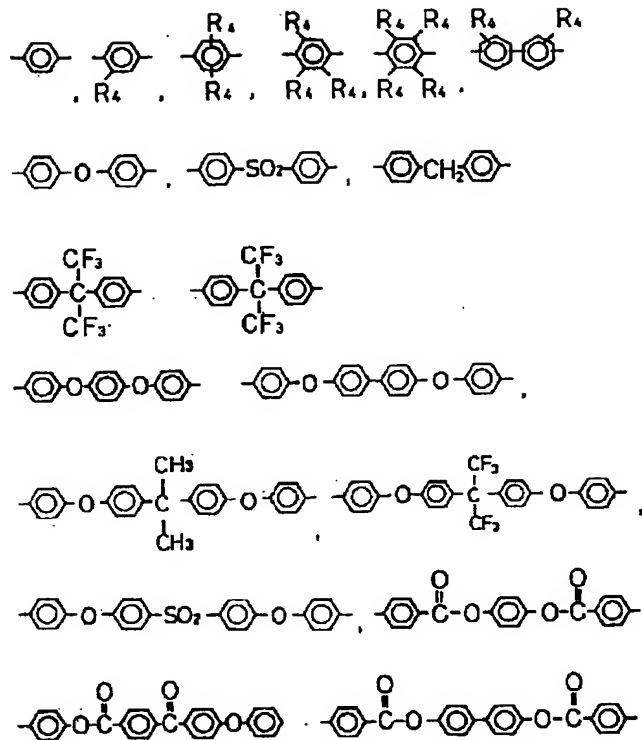


から選択される2価の有機基、R₂ は2価の有機基、R₃ は、4価の有機基であり、式中R₄ はCH₃ -、Cl -、Br -、F -、およびCH₃ O -からなる群より選択される1つの基のいずれかを表し、l、mは、1以上の正の整数を表す) で表される構成であることを特徴と

する、請求項1から5までのいずれかに記載のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルム。

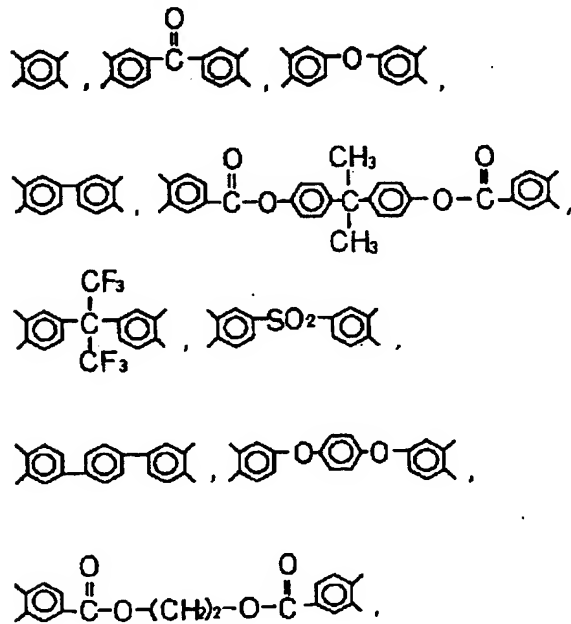
【請求項7】 前記R₂ が化3

【化3】



から選択される1つの基のいずれかを表し、前記R₃が
化4

【化4】



から選択される1つの基のいずれかを表すことを特徴と
する、請求項6に記載のハードディスクサスペンション
配線基材用ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドフィル

ムに関し、より詳しくは、ハードディスクサスペンション配線基材に用いられ得るポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品用の配線板は、従来の硬質プリント配線板に対し、可塑性のあるフレキシブルプリント配線板が注目され、多く用いられている。このフレキシブルプリント配線板は、例えば長尺のベースフィルムに接着剤を塗布して乾燥させ、ステンレス等の箔をラミネートした三層構造の上に、レジスト塗布、銅のエッチング、およびレジスト剥離の工程からなるパターン形成を行って、製造される。

【0003】プリント配線板のうち、ハードディスクドライブの磁気ヘッド用サスペンション配線板等においては、ディスクの回転に伴って受ける空気浮上力とプリント配線板の剛性反力とを釣り合わせて、磁気ヘッドをできるだけディスクに近接させて記録ビットの密度を増加させる必要がある。ヘッドの浮上姿勢を改善するために、ヘッドからの配線をステンレス製の超小型支持パネに直接パターン形成する方が都合がよく、上記のような方法で製造された基板が好適に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このようなハードディスクサスペンション配線板の基材にパターンを形成する時、特にエッチング処理工程において、基板の寸法が変化する。この寸法の変化は、以下の3つの原因のいずれかによると考えられる。(1)絶縁材あるいは基材であるベースフィルムの吸湿あるいは脱湿；(2)ステンレス箔のラミネート時に生じるステンレス箔とベースフィルムの熱膨張の差による歪み；あるいは(3)各工程で生じる張力による歪み。このうち、特に、ベースフィルムの吸湿あるいは脱湿による寸法の変化が問題となる。ハードディスクサスペンション配線基板をはじめとするフレキシブルプリント配線板の製造では、洗浄工程と乾燥工程とが繰り返され、最初の設計でその工程による寸法の変化を予測して制御することが困難だからである。

【0005】ハードディスクドライブの磁気ヘッド用サスペンション用配線基材では、直接配線がパターン形成されているステンレスの熱膨張係数とベースフィルムの熱膨張係数の値が大きく異なると基板の寸法の変化によって、基板が反ってしまう為、熱膨張の差による歪みも大きな問題となる。

【0006】このような問題を解決するために、ハードディスクサスペンション配線基板の基材として用いる場合に、できた基板の寸法変化を少なくするようなベースフィルムを得ることが必要である。このようなベースフ

ィルムは、例えば、低吸水性でかつ適度な熱膨張係数を有し、さらにベースフィルムの重要な特性である高弾性率を有するものであるが、これまでのところ、そのようなハードディスクサスペンション配線基材に好適なフィルムはなかった。

【0007】ポリイミド化合物で、ポリイミドの主鎖をできるだけ剛直にして熱膨張を低く抑えることは可能である。ポリイミド主鎖を構成する原料として既存のもっとも剛直な構造を持つビロメリット酸二無水物を用いて合成した場合、熱膨張が低く、弾性が高い点では好ましいが、イミド基の分極が大きくなって、低吸湿性を発現することができなくなる。吸湿性を低くするために、フッ素系樹脂を導入することもできるが、酸無水物の反応性が低くなる上、製造コストが高くなる為に、好ましくない。

【0008】そこで、本発明者らは、上記従来の問題点を解決し、吸水率が低くかつ弾性率が高く、また必要に応じて熱膨張係数、湿度膨張係数、伸び率、あるいは厚みを所望の特性にした優れたハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムを提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に到ったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムの要旨とするところは、弾性率が 500 kg/mm^2 以上でかつ吸水率が2.0%以下であることにある。

【0010】かかるハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムにおいて、熱膨張係数が25ppm以下、好ましくは20ppm以下、より好ましくは17ppm以下であることにある。

【0011】かかるハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムにおいて、湿度膨張係数が15ppm以下、好ましくは12ppm以下であることにある。

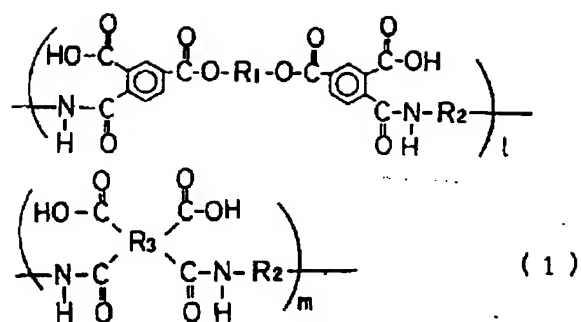
【0012】さらに、かかるハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムにおいて、伸び率が20%以上であることにある。

【0013】さらに、かかるハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムにおいて、厚みが $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であることにある。

【0014】好ましくは、本発明に係るハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムは、一般式(1)

【0015】

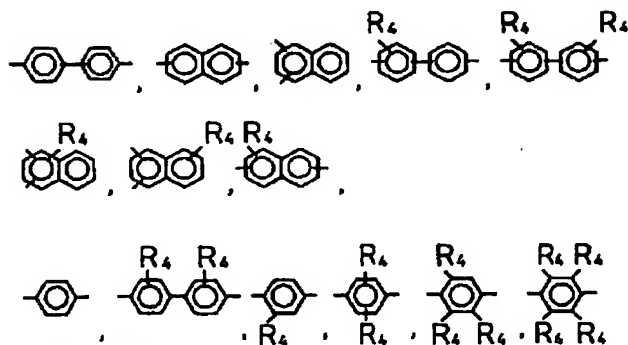
【化5】



【0016】（式中、 R_1 は、化6

【化6】

【0017】



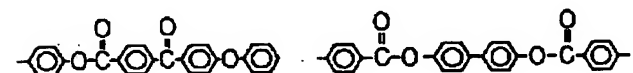
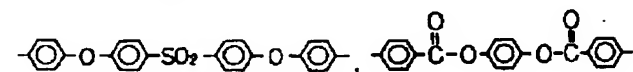
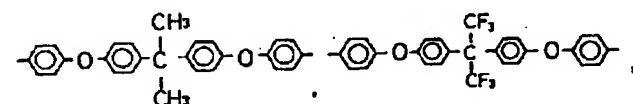
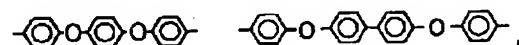
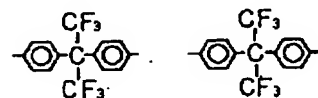
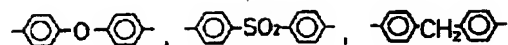
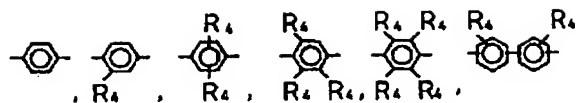
【0018】から選択される2価の有機基、 R_2 は2価の有機基、 R_3 は、4価の有機基であり、式中 R_4 は $C H_3-$ 、 $C l-$ 、 $B r-$ 、 $F-$ 、および $C H_3 O-$ からなる群より選択される1つの基のいずれかを表し、1、

m は、1以上の正の整数を表す)で表される。

【0019】より好ましくは、上記R₂は、化学式

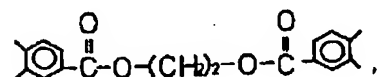
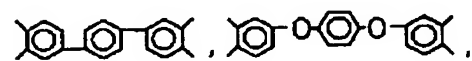
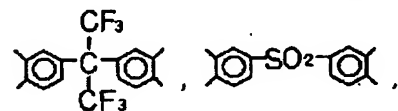
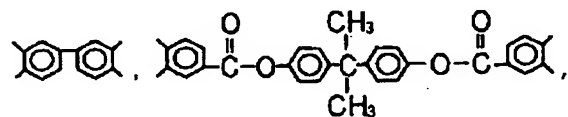
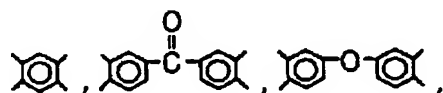
【0020】

【化7】



【0021】から選択される1つの基のいずれかを表し、前記 R_3 は化学式

【0022】
【化8】



【0023】から選択される1つの基のいずれかを表す。

【0024】好ましくは、上記 l と m とは、 $0 < m/l$

< 100 の関係式を満たす。より好ましくは、 $0 < m/l < 9$ の関係式を満たし、最も好ましくは、 $0 < m/l < 7/3$ の関係式を満たす。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を脱水によりイミド化し、フィルム状に形成するか、イミド化とフィルム形成を同時に行うかして製造され得る。より具体的には、例えば、ポリアミド酸溶液に脱水剤および触媒等を必要量あるいは過剰量添加して混合し、ガラス板などの平板、ドラムあるいはエンドレスベルト状に流延又は塗布してフィルム状にし、適当な温度で焼成し、これを引き剥がしてイミド化し、冷却することにより得られる。

【0026】本発明に用いられるポリアミド酸溶液は、2種類以上の酸成分のモノマーと1種類または2種類以上のジアミン成分とを、重合させることによって得られる。重合は、有機極性溶媒を用いて、公知のいずれの方法によっても行われ得る。重合の際、原料のモノマーを反応系に加える順番および方法は任意である。例えば、まず第1の組み合わせとして1つの酸成分と1つのジアミンとを有機溶媒溶液中で反応させて、別に、第2の組み合わせとしての別の酸成分と第1の組み合わせで用いたものと同一あるいは異なるジアミンとを反応させ、次に、第1の反応物および第2の反応物とを混合して反応させる方法；2種類の酸成分と2種類のジアミンとを同時に有機溶媒溶液に存在させて重合させる方法；酸成分、ジアミン成分を任意の順番で順次加えていく方法；

あるいは、酸成分と過剰量のジアミン成分とを反応させ、予め有機溶媒に溶解させておいた酸成分を後に加えて反応を完了させる方法；または過剰量の酸成分とジアミン成分とを反応させ、残りのジアミン成分を後に加えて反応を完了させる方法の他、いずれの方法によっても本発明のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミド酸溶液を得ることができる。

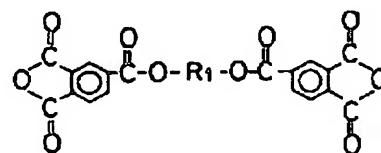
【0027】特に好ましい重合方法は、まず、1種類の酸成分モノマーとジアミン成分とを反応させて第一のポリアミド酸を生成し、続けて別の酸成分モノマーとジアミン成分とを反応させて第2のポリアミド酸を重合させる方法である。このような方法で得られたポリアミド酸から製造されるポリイミドフィルムは特に優れた特性を有し、ハードディスクサスペンション配線基材として用いるのに特に好ましい。

【0028】このポリアミド酸は、有機極性溶媒中に5～40重量%、好ましくは10～30重量%溶解されているものが取り扱いの面から好ましいが、これに限定はされない。また、このポリアミド酸溶液の粘度は1000～5,000ポイズ、好ましくは、1,500～3000ポイズの範囲にあることが流延によるフィルム形成の容易さから好ましいが、これに限定されない。ポリアミド酸の平均分子量は、10,000～1,000,000であることが好ましい。平均分子量が10,000未満ではできあがったフィルムが脆くなり、一方、1,000,000を超えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなり過ぎ取り扱いが難しくなって好ましくない。

【0029】本発明に用いられる酸成分のモノマーは、一般式

【0030】

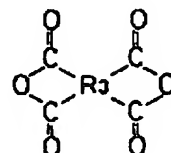
【化9】



【0031】で表される少なくとも1つの芳香族ジエステル酸二無水物；あるいは一般式

【0032】

【化10】

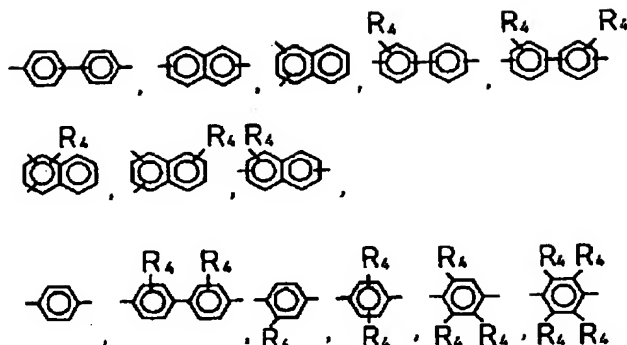


【0033】で表される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物である。

【0034】本発明で用いられる芳香族ジエステル酸二無水物とテトラカルボン酸二無水物の割合は、特に限定されないが、芳香族ジエステル酸二無水物：テトラカルボン酸二無水物＝100：1～1：100の範囲が好ましい。ここで、R1は、

【0035】

【化11】



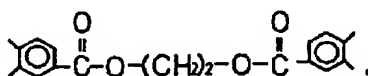
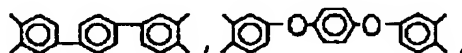
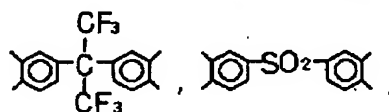
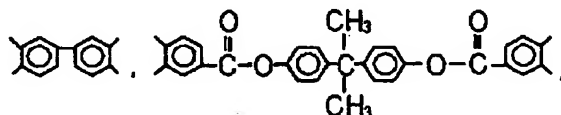
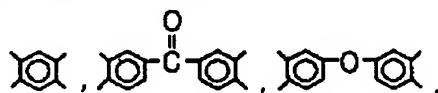
【0036】から選択される2価の有機基であり、 R_3 は1種以上の1種以上の4価の有機基である。 R_4 は、 CH_3 -、 Cl -、 Br -、 F -、および CH_3O -からなる群より選択される1つの基のいずれかを表し、すべて同一の基であってもよいが、必ずしも同じ基でなく

てもよく、任意の組み合わせが選択され得る。

【0037】好ましくは、上記 R_3 は、

【0038】

【化12】



【0039】から選択されるいずれか1つの4価の基であり得る。

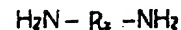
【0040】これらの酸成分のモノマーは、例えば、ベンゼンあるいはトルエン等の溶媒中、ピリジンの存在下で無水トリメリット酸とフェノール類とを反応させる方法か、あるいは高沸点溶媒中、無水トリメリット酸とジアセテート類のエステル交換反応を行わせる方法等により得られる。

【0041】本発明に用いられるジアミン成分は、一般

式

【0042】

【化13】

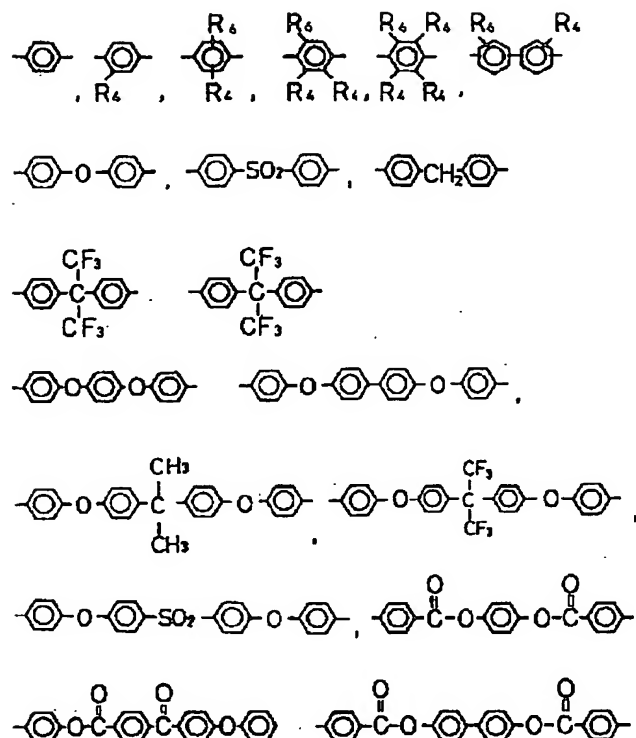


【0043】で表される。

【0044】好ましくは、 R_2 は、

【0045】

【化14】



【0046】から選択される1種類の基である。

【0047】ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド系溶媒、N、N-ジエチルホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド系溶媒、N、N-ジエチルアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、Γ-ブチロラクトンなどをあげることができる。これらの有機極性溶媒を単独あるいは2以上の組み合わせで用いることが好ましい。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせで用いることもできる。

【0048】ポリアミド酸溶液を調製する際、あるいはポリアミド酸溶液を調製した後、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、あるいは無機フィラー類、その他の強化剤を混合し、最終的に得られるフィルムに所望の特性を付与することもできる。

【0049】得られたポリアミド酸溶液をイミド化してポリイミドを得る。イミド化の方法は、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する熱的方法、脱水剤を用いて脱水

する化学的方法のいずれも用いられる。このうち、化学的方法によると、イミド化に要する時間が短くてすみ、生成するポリイミドの伸び、あるいは引張り強度等の機械特性にも影響がない為、好ましい。熱的方法および化学的方法とを組み合わせることもできる。

【0050】用いられる脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪酸無水物、および芳香族酸無水物等があげられる。

【0051】脱水剤とともに、触媒を用いることもできる。触媒の例としては、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環第3級アミン類などがあげられる。

【0052】脱水剤および触媒に酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、あるいは無機フィラー類、またはそのほかの強化剤を混合してもよい。

【0053】このようにして得られるポリイミドフィルムは、フレキシブルプリント配線基板、特にハードディスクドライブのサスペンション用配線基材に好適な特性を有し得る。すなわち、弾性率が500 kg/mm² ~ 3,000 kg/mm² まででかつ吸水率が0以上2.0%以下、好ましくは1.6%以下のポリイミドフィルムである。さらに、熱膨張係数が-10以上25 ppm以下、好ましくは20 ppm以下、より好ましくは17 ppm以下、湿度膨張係数が0以上15 ppm以下、好

ましくは12ppm以下、伸び率が20%~500%、好ましくは30%以上であり得る。さらに、本発明のハードディスクサスペンション配線基材用ポリイミドフィルムは、フィルムの厚みを50 μ m以下、好ましくは25 μ m以下、より好ましくは2 μ m~15 μ mにまで薄くしても、上記の特性を有し得る。

【0054】従って、本発明のポリイミドフィルムを基材としてハードディスクサスペンション配線基板を製造すれば、フィルムが空気中もしくは加工工程において吸湿せず、基板のそりやカールの発生が抑えられる。

【0055】さらに、ハードディスクサスペンション配線基板は、ある程度の浮上力を有する必要がある為、基材であるフィルムは、軽量化すなわち薄膜化するのが好ましい。本発明のポリイミドフィルムは、薄くしても、弾性率が高く、フィルムの取り扱いが容易であり、ハードディスクサスペンション配線用基材として特に有用な性質を有する。

【0056】以下に、本発明の好ましい態様を実施例で説明するが、これらの実施例は本発明を説明するためのものであり、限定するためのものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行い得る。

【0057】

【実施例】以下の比較例および実施例において、以下の略号を用いる。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

TMHQ：p-ビフェニルビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）

ODA：4、4'-ジアミノジフェニルエーテル

p-PDA：パラフェニレンジアミン

DMF：ジメチルホルムアミド

DMAc：ジメチルアセトアミド

AA：無水酢酸

IQ：イソキンリン

【0058】

【比較例】セパラブルフラスコにDMFをとり、ODAを1当量ずつとり、ODAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のPMDA0.85当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMFに溶解したPMDA0.15当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMFに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0059】次に、得られたポリアミド酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5

分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10 μ mのポリイミドフィルムを得た。

【0060】

【実施例1】セパラブルフラスコにDMAcをとり、ODAを8当量とp-PDAを5当量とり、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のTMHQおよびPMDAを、それぞれ5当量および6.05当量ずつ徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したPMDA1.95当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMAcに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0061】次に、得られたポリアミド酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10 μ mのポリイミドフィルムを得た。

【0062】

【実施例2】セパラブルフラスコにDMAcをとり、ODAを12当量とp-PDAを11当量とり、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のTMHQおよびPMDAを、それぞれ15当量および4.55当量ずつ徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したPMDA3.45当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMAcに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0063】次に、得られたポリアミド酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10 μ mのポリイミドフィルムを得た。

【0064】

【実施例3】まず、最初に1種類の酸無水物と1種類のジアミンとを反応させて1種類のポリマー（A成分）を調製し、次に別の種類の酸無水物とジアミンを反応させて別の種類のポリマー（B成分）を調製し、A成分とB成分との混合を行って、本発明のポリイミドフィルムを製造した。

【0065】（A成分の調製）セパラブルフラスコにDMAcをとり、ODAを2当量とp-PDAを3当量と

り、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のTMHQ 4.25当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したTMHQ 0.75当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMAcに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーは、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0066】(B成分の調製)セバラブルフラスコにDMFをとり、ODAを3当量とp-PDAを1当量とり、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のPMDA 3.4当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したPMDA 0.6当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMFに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0067】次に、得られたA成分とB成分を重量比にして1:1でとり、攪拌混合した。この混合ポリアミド酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持棒に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10μmのポリイミドフィルムを得た。

【0068】

【実施例4】(A成分の調製)セバラブルフラスコにDMAcをとり、ODAを2当量とp-PDAを3当量とり、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のTMHQ 4.25当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したTMHQ 0.75当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMAcに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0069】(B成分の調製)セバラブルフラスコにDMFをとり、ODAを3当量とp-PDAを1当量とり、混合して、ODAおよびp-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に、粉状のPMDA 3.4当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次に

酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持棒に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10μmのポリイミドフィルムを得た。

【0071】

【実施例5】セバラブルフラスコにDMAcをとり、p-PDAを1当量とり、p-PDAが完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。次に粉状のTMHQ 0.99当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次に粉状のODAを1当量とり徐々に加え、その後40分間攪拌した。次に、粉状のPMDA 0.90当量を徐々に加え、その後、40分間攪拌した。次にDMAcに溶解したPMDA 0.11当量を徐々に加え、その後、1時間攪拌しながら冷却し、反応を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。DMAcに投入するジアミン類および酸無水物のモノマーの量は、仕込み濃度が18重量%になるようにした。

【0072】次に、得られたポリアミド酸溶液をAAおよびIQと混合し、混合液をガラス板上に流延塗布して、約100℃にて約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持棒に固定して、その後約100℃にて約5分間、約200℃にて約5分間、約300℃にて約5分間、さらに約400℃で約5分間加熱し、脱水閉環乾燥して、約10μmのポリイミドフィルムを得た。

【0073】

【実施例6】上記比較例1および実施例1～5で得られたポリイミドフィルムの熱膨張係数、湿度膨張係数、吸水率、弾性率、および引張伸び率を測定した。それぞれの特性は、以下のようにして測定した。

【0074】(熱膨張係数)窒素気流下、200℃～300℃にて、理学電気製TMA 8140で常法により測定した。

【0075】(吸水率)ポリイミドフィルムを150℃にて30分間乾燥させ、重量を測定した(W1)その後、24時間蒸留水に浸漬した後、表面の水滴を拭き取って再び重量を測定した(W2)。W1とW2から、下記の式により吸水率を算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = (W2 - W1) \div W1 \times 100$$

【0076】(湿度膨張係数)50℃30%Rhの環境

80により行った。

【0079】

【0078】このようにして測定したポリイミドフィルム
ム特性を以下の表1に示す。

【表1】

水準	熱膨張係数 (ppm)	湿度膨張係数 (ppm)	吸水率 (%)	引張伸率 (%)	弾性率 (kg/mm ²)
比較例1	32	20	3.0	50	300
実施例1	12	6	1.0	40	550
実施例2	10	3	0.8	30	700
実施例3	9	8	1.5	40	550
実施例4	7	6	1.3	30	680
実施例5	8	3	0.9	50	640

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、弾性率が高く、熱膨張係数がステンレスと同等の15ppm以下で、湿度膨張係数が15ppm以下、吸水率が2.0%以下、フィルムの伸び率が30%以上でかつフィルムの厚みが50μ

m以下のポリイミドフィルムが提供される。このようなポリイミドフィルムは、フレキシブルプリント配線板、特に、ハードディスクドライブのサスペンション配線基板に都合よく用いられ得る。